

M. Nakatsu
Sept. 2, 2003
Q 77238
121

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-254853

[ST.10/C]:

[JP2002-254853]

出 願 人

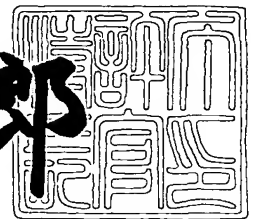
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年 4月25日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3030095

【書類名】 特許願

【整理番号】 500550

【提出日】 平成14年 8月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 11/00

【発明の名称】 希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体、その製造方法、および蛍光体

【請求項の数】 25

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 中津 雅治

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100074675

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 柳川 泰男

 【電話番号】 03-3358-1798

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 055435

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

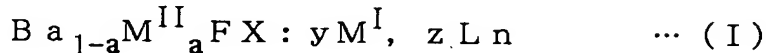
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体、その製造方法、および蛍光体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基本組成式 (I) :



[M^{II}はCa及びSrからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属を表し；M^IはLi、Na、K、Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表し；XはCl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲン元素を表し；LnはCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素を表し；そしてa、y及びzはそれぞれ、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、 $0 < z \leq 0.2$ の範囲にある数値を表す]

を有する略球状の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体。

【請求項 2】 粒子の全表面積のうち結晶面以外の部分の面積の割合を表す球状度が50%以上である請求項1に記載の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体。

【請求項 3】 球状度が70%以上である請求項2に記載の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体。

【請求項 4】 球状度が90%以上である請求項3に記載の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体。

【請求項 5】 平均粒径が0.1~20.0 μmの範囲にある請求項1乃至4のいずれかの項に記載の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体。

【請求項 6】 平均粒径が0.2~10.0 μmの範囲にある請求項5に記載の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体。

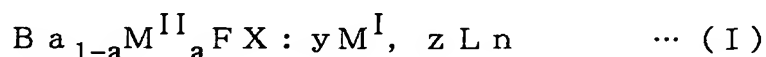
【請求項 7】 粒径の変動係数が30%以下である請求項1乃至6のいずれかの項に記載の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体。

【請求項 8】 粒径の変動係数が 2 0 % 以下である請求項 7 に記載の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体。

【請求項 9】 基本組成式 (I) において、 L_n が Ce 又は Eu である請求項 1 乃至 8 のいずれかの項に記載の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体。

【請求項 10】 基本組成式 (I) において、 X が Br 及び $/$ 又は I である請求項 1 乃至 9 のいずれかの項に記載の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体。

【請求項 11】 基本組成式 (I) :



[M^{II} は Ca 及び Sr からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属を表し ; M^I は Li 、 Na 、 K 、 Rb 及び Cs からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表し ; X は Cl 、 Br 及び I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表し ; L_n は Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 及び Lu からなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素を表し ; そして a 、 y 及び z はそれぞれ、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、 $0 < z \leq 0.2$ の範囲にある数値を表す]

を有する略球状の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体を製造するための下記工程からなる製造方法 :

1) 水系媒体に、少なくとも弗化物以外のハロゲン化物および水溶性高分子物質を溶解して、該ハロゲン化物イオン濃度が 3.0 モル / L ~ 飽和濃度、温度が 0 ~ 80 °C、および pH が 5.0 ~ 14.0 である反応母液を調製する工程 ;

2) 反応母液に、該温度を維持しながら、バリウム化合物の水溶液、弗化物の水溶液、および弗化物以外のハロゲン化物の水溶液を添加して、反応溶液中に弗化ハロゲン化バリウム粒子を生成させる工程 ;

3) 該粒子を含む反応溶液に脱水溶性高分子物質処理を施す工程 ;

4) 脱水溶性高分子物質処理が施された反応溶液に、希土類化合物、および必

要によりアルカリ土類金属化合物とアルカリ金属化合物を含む水溶液を添加して、略球状の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体粒子を沈殿させる工程；および

5) 反応溶液から該蛍光体前駆体粒子を分離する工程。

【請求項 1 2】 第一工程において、水溶性高分子物質の平均分子量が 1 万～20 万の範囲にある請求項 1 1 に記載の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体の製造方法。

【請求項 1 3】 水溶性高分子物質がゼラチンである請求項 1 2 に記載の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体の製造方法。

【請求項 1 4】 ゼラチンが、アミノ基 1 個当たり少なくとも 1 個のカルボキシル基が導入された修飾ゼラチンである請求項 1 3 に記載の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体の製造方法。

【請求項 1 5】 修飾ゼラチンが、フタル化ゼラチンである請求項 1 4 に記載の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体の製造方法。

【請求項 1 6】 ゼラチンが、アミノ基 1 個当たり少なくとも 2 個のカルボキシル基が導入された修飾ゼラチンである請求項 1 3 に記載の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体の製造方法。

【請求項 1 7】 修飾ゼラチンが、トリメリット化ゼラチンである請求項 1 6 に記載の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体の製造方法。

【請求項 1 8】 第一工程において、反応母液中のハロゲン化物イオン濃度が 4.0 モル/L～飽和濃度である請求項 1 1 乃至 1 7 のいずれかの項に記載の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体の製造方法。

【請求項 1 9】 第一工程において、ハロゲン化物が臭化アンモニウムである請求項 1 1 乃至 1 8 のいずれかの項に記載の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体の製造方法。

【請求項 2 0】 第一工程において、反応母液の温度が 5～60℃の範囲にある請求項 1 1 乃至 1 9 のいずれかの項に記載の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体の製造方法。

【請求項 2 1】 第一工程において、反応母液の温度が 10～40℃の範囲

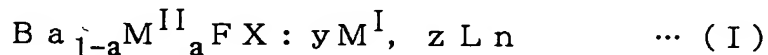
にある請求項 2 0 に記載の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体の製造方法。

【請求項 2 2】 第一工程において、反応母液の pH が 7. 0 ~ 1 3. 0 の範囲にある請求項 1 1 乃至 2 1 のいずれかの項に記載の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体の製造方法。

【請求項 2 3】 第一工程において、反応母液の pH が 8. 0 ~ 1 2. 0 の範囲にある請求項 2 2 に記載の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体の製造方法。

【請求項 2 4】 第二工程において、バリウム化合物が酢酸バリウムである請求項 1 1 乃至 2 3 のいずれかの項に記載の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体の製造方法。

【請求項 2 5】 請求項 1 乃至 1 0 のいずれかの項に記載の略球状の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体を用いて、焼成することにより得られる基本組成式 (I) を有する略球状の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体。



[M^{II} は Ca 及び Sr からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属を表し； M^{I} は Li、Na、K、Rb 及び Cs からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表し；X は Cl、Br 及び I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表し；Ln は Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及び Lu からなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素を表し；そして a、y 及び z はそれぞれ、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、 $0 < z \leq 0.2$ の範囲にある数値を表す]

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、焼成前の蛍光体前駆体、更に詳しくは略球状の希土類付活弗化ハロ

ゲン化バリウム系蛍光体前駆体に関する。また、その蛍光体前駆体を製造する方法、およびその蛍光体前駆体を用いて得られた蛍光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体は、X線や電子線等の放射線の照射によって紫外乃至可視領域に瞬時発光を示すことが知られていて、例えば、放射線写真フィルムと放射線増感スクリーン（増感紙ともいう）の組合せを用いる放射線写真法において、増感スクリーン用の蛍光体として利用されている。また、この蛍光体は、X線等の放射線が照射されると放射線エネルギーの一部を吸収蓄積し、そののち可視光線や赤外線などの電磁波（励起光）の照射を受けると蓄積した放射線エネルギーを輝尽発光として放出する輝尽性蛍光体としても知られ、蓄積性蛍光体を用いる放射線画像記録再生方法において放射線像変換パネル（イメージングプレートともいう）用の蛍光体として利用されている。

【0003】

放射線画像記録再生方法は、輝尽性蛍光体等の蓄積性蛍光体を含有するシート状の放射線像変換パネルに、被検体を透過したあるいは被検体から発せられた放射線を照射して被検体の放射線画像情報を一旦蓄積記録した後、パネルにレーザー光などの励起光を走査して順次発光光として放出させ、そしてこの発光光を光電的に読み取って画像信号を得ることからなる方法であり、広く実用に供されている。読み取りを終えたパネルは、残存する放射線エネルギーの消去が行われた後、次の撮影のために備えられて繰り返し使用される。

【0004】

上記の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体を放射線増感スクリーンや放射線像変換パネルに用いる場合に、一般には蛍光体粒子を結合剤中に分散状態で含有支持させて使用している。結合剤中における蛍光体の充填密度を高めるためには、蛍光体粒子は球状であることが望ましい。また、下記のように蛍光体粒子が板状であると、粒子は横方向（スクリーンやパネルの平面方向）に配列して発光光が横方向に広がる傾向にあり、得られる放射線画像の鮮鋭度や粒状性を低下させることになる。よって、放射線画像の画質の点からも蛍光体粒子は球状に

近いことが望まれている。さらに、蛍光体粒子を結合剤溶液に均一に混合分散させるためには、蛍光体粒子は粒径分布が小さい、すなわち単分散であることが望ましい。そして、このような球状で単分散の蛍光体粒子を効率良く、かつ簡便に製造するためには、焼成に掛けられる前の蛍光体前駆体自体が、球状で単分散であることが望まれている。ここで、蛍光体前駆体とは、焼成工程に掛けられていない化合物であって、焼成後に得られる蛍光体とほぼ同一の化学組成式を有するものの、発光特性が殆どもしくは十分に付与されていない化合物を意味する。

【 0 0 0 5 】

希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体は一般に、弗化バリウム、ハロゲン化バリウム、希土類ハロゲン化物、弗化アンモニウムなどからなる原料化合物を一緒に乾式または湿式で混合したのち焼成することにより製造され、得られた蛍光体の粒子は通常、板状の形状を有している。

【 0 0 0 6 】

特開平 7 - 2 3 3 3 6 9 号公報には、14 面体型の希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体 $[(Ba, M^{II})FX : M^I, Ln]$ 、ただし、 M^{II} は Sr 及び／又は Ca、 M^I はアルカリ金属、Xは F 以外のハロゲン元素、そして Ln は希土類元素である] およびその製造方法が開示されている。この輝尽性蛍光体は、14 面体型の蛍光体前駆体結晶の沈殿物を得た後、蛍光体前駆体結晶沈殿物を焼成することにより製造される。そして、14 面体型の蛍光体前駆体結晶沈殿物は、 BaX_2 と Ln のハロゲン化物を含み、必要により M^{II} のハロゲン化物と M^I のハロゲン化物を含み、それらが溶解した後の BaX_2 濃度が 1 . 4 モル／L 以下の水溶液を調製した後、この水溶液を 20 ~ 100℃ の温度に維持しながら、これに無機弗化物の水溶液を添加することにより得られると記載されている。

【 0 0 0 7 】

略球形の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体の製造方法として、特開平 6 - 9 9 5 6 号公報には、蛍光体粒子と結合剤との混合物を有機溶剤に添加してスラリーを調製した後、このスラリーを噴霧乾燥して球形の造粒物を得る工程、および該造粒物を 200 ~ 500℃ の範囲の温度で 0 . 5 ~ 5 時間加熱して結

合剤を除去した後、さらに600～1300℃の範囲の温度で0.5～5時間焼成する工程からなる方法が開示されている。また、特開平10-251635号公報には、蛍光体粉末を原料とし、非酸化性の高温気流中で処理して、平均粒子径が0.05～1 μm の蛍光体微粒子を製造する方法が開示されている。

【0008】

しかしながら、いずれの方法も、出発物質として蛍光体を用いており、焼成前の蛍光体前駆体については記載されていない。さらにこれまでに、噴霧熱分解法等のような大掛りな装置を必要としない液相反応法によって、形状が球状である蛍光体前駆体粒子が製造されたという報告は無い。また、最終的に得られる蛍光体の粒径分布が予め用意された原料蛍光体の粒径分布に大きく影響されるのは勿論のこと、その原料蛍光体粒子を均一に分散して処理する必要があるがそれを実現する方法は無く、結果として得られる蛍光体は著しく多分散となることが判明している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、蛍光体の製造に有利に用いることができる略球状の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体を提供することにある。

また、本発明は、略球状の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体を簡便に製造する方法を提供することにもある。

さらに、本発明は、略球状の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体を提供することにもある。

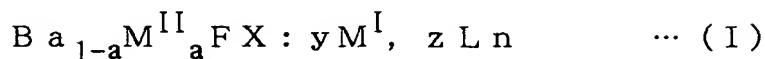
【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、球状の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体を製造する方法について検討した結果、水溶性高分子物質を使用し、かつ反応条件を制御することにより、液相反応法で簡易に、略球状であって単分散の蛍光体前駆体を製造できること、さらにこの蛍光体前駆体を用いることにより略球状で単分散の蛍光体を得られることを見出し、本発明に到達したものである。

【0011】

従って、本発明は、基本組成式 (I) :



[M^{II} はCa及びSrからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属を表し; M^{I} はLi、Na、K、Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表し; X はCl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲン元素を表し; Ln はCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素を表し;そして a 、 y 及び z はそれぞれ、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、 $0 < z \leq 0.2$ の範囲にある数値を表す]

を有する略球状の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体にある。

【0012】

また、本発明は、上記 基本組成式 (I) を有する略球状の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体を製造するための下記工程からなる製造方法にもある:

1) 水系媒体に、少なくとも弗化物以外のハロゲン化物および水溶性高分子物質を溶解して、該ハロゲン化物イオン濃度が3.0モル/L～飽和濃度、温度が0～80℃、およびpHが5.0～14.0である反応母液を調製する工程;

2) 反応母液に、該温度を維持しながら、バリウム化合物の水溶液、弗化物の水溶液、および弗化物以外のハロゲン化物の水溶液を添加して、反応溶液中に弗化ハロゲン化バリウム粒子を生成させる工程;

3) 該粒子を含む反応溶液に脱水溶性高分子物質処理を施す工程;

4) 脱水溶性高分子物質処理が施された反応溶液に、希土類化合物、および必要によりアルカリ土類金属化合物とアルカリ金属化合物を含む水溶液を添加して、略球状の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体粒子を沈殿させる工程;および

5) 反応溶液から該蛍光体前駆体粒子を分離する工程。

【0013】

さらに、本発明は、上記略球状の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体を用いて、焼成することにより得られる上記基本組成式 (I) を有する略球状の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体にもある。

【 0 0 1 4 】

なお、蛍光体製造時の焼成工程の前後で、化学組成の変化が生じうるため、蛍光体前駆体の各成分の比と出来上がった蛍光体の各成分の比は若干異なる場合がある。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

本発明の蛍光体前駆体において、粒子の全表面積のうち結晶面以外の部分の面積の割合を表す球状度は、一般には 5 0 % 以上であり、好ましくは 7 0 % 以上であり、そして特に好ましくは 9 0 % 以上である。

【 0 0 1 6 】

蛍光体前駆体の平均粒径は、0. 1 ~ 2 0. 0 μ m の範囲にあることが好ましく、より好ましくは 0. 2 ~ 1 0. 0 μ m の範囲にある。粒径の変動係数は、3 0 % 以下であることが好ましく、より好ましくは 2 0 % 以下である。

【 0 0 1 7 】

基本組成式 (I) において、Ln は Ce 又は Eu であることが好ましく、そして X は Br 及び / 又は I であることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

本発明の蛍光体前駆体の製造方法において、好ましい態様は以下のとおりである。

(1) 水溶性高分子物質は、その平均分子量が 1 万 ~ 2 0 万の範囲にあり、好ましくはゼラチンである。

(2) ゼラチンが、アミノ基 1 個当たり少なくとも 1 個のカルボキシル基が導入された修飾ゼラチンであり、特に好ましくはフタル化ゼラチンである。

(3) ゼラチンが、アミノ基 1 個当たり少なくとも 2 個のカルボキシル基が導入された修飾ゼラチンであり、特に好ましくはトリメリット化ゼラチンである。

(4) 反応母液中のハロゲン化物イオン濃度が 4. 0 モル / L 乃至飽和濃度の範

囲にある。

(5) 反応母液中のハロゲン化物が臭化アンモニウムである。

(6) 反応母液の温度が 5 ～ 6 0 ℃ の範囲にあり、特に好ましくは 1 0 ～ 4 0 ℃ の範囲にある。

(7) 反応母液の p H が 7 . 0 ～ 1 3 . 0 の範囲にあり、特に好ましくは 8 . 0 ～ 1 2 . 0 の範囲にある。

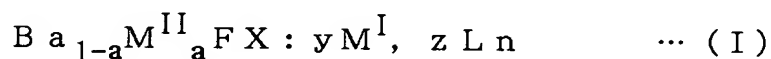
(8) バリウム化合物が酢酸バリウムである。

【 0 0 1 9 】

本発明の下記基本組成式 (I) を有する希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体は、図 1 に示すように、略球状の形状を有する。

図 1 は、本発明の蛍光体前駆体の一例である $Ba_{0.99}Ca_{0.01}FBr : 0.017K, 0.005Eu$ 蛍光体前駆体を示す電子顕微鏡写真である。

【 0 0 2 0 】



[M^{II} は Ca 及び Sr からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属を表し ; M^I は Li、Na、K、Rb 及び Cs からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表し ; X は Cl、Br 及び I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲン元素を表し ; Ln は Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及び Lu からなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素を表し ; そして a、y 及び z はそれぞれ、 $0 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、 $0 < z \leq 0.2$ の範囲にある数値を表す]

【 0 0 2 1 】

本発明において略球状とは、蛍光体前駆体の粒子表面を電子顕微鏡で観察したときに、粒子の全表面積に対する結晶面を表す平坦な面以外の部分の面積の割合で表される球状度が 5 0 % 以上であることをいう。従って、球状度が大きいほど球形に近い。なお、結晶面の同定は X 線回折法を用いて行うことができる。この球状度は、7 0 % 以上であることが好ましく、より好ましくは 9 0 % 以上であり

、特に好ましくは95%以上である。

【0022】

本発明の略球状の蛍光体前駆体の平均粒径は、一般に0.1～20.0 μm の範囲にあり、好ましくは0.2～10.0 μm の範囲にあり、そして特に好ましくは0.5～7.0 μm の範囲にある。ここで、平均粒径とは、無作為に選んだ少なくとも500個の粒子について、電子顕微鏡を用いて得られた粒子の投影面積から求めた球体積換算の直径（球相当径）をいう。

【0023】

また、本発明の略球状の蛍光体前駆体は、その粒径分布が小さい、すなわち単分散である。蛍光体前駆体の粒径分布における粒径の変動係数は、一般には30%以下であり、好ましくは20%以下であり、そして特に好ましくは15%以下である。ここで、粒径の変動係数は、粒径の標準偏差を平均粒径で割った値を百分率で表した数値である。

【0024】

本発明の蛍光体前駆体を用いて蛍光体を得た場合の発光特性（瞬時発光特性、輝尽発光特性等）などの点から、上記基本組成式（I）において、LnはCeまたはEuであることが好ましい。また、XはBr及び／又はIであることが好ましい。

【0025】

このような特性を有する本発明の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体は、例えば液相反応法により以下のようにして製造することができる。

【0026】

〔粒子形成工程〕

（1）反応母液の調製

まず、水系媒体に弗化物以外のハロゲン化物を溶解させて反応母液を調製する（本明細書において単にハロゲン化物というとき、弗化物は含まれない）。

ハロゲン化物の例としては、塩化アンモニウム、塩化水素、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化アンモニウム、臭化水素、臭化リチウム、臭化カリウム、ヨウ化アンモニウム、ヨウ化水素、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリ

ウム、およびヨウ化カリウムを挙げることができる。目的とする蛍光体前駆体の組成に応じて、これらハロゲン化物の中から適宜選択してあるいは組み合わせて使用する。特に好ましいハロゲン化物は、臭化アンモニウムである。

【 0 0 2 7 】

反応母液の調製は、攪拌機を備えた反応容器を用いて、適当な攪拌回転数にて攪拌しながら行う。このとき、所望により、水溶液に少量の酸、アルカリ、アルコール類、水不溶性金属酸化物微粒子粉体などを添加してもよい。

【 0 0 2 8 】

反応母液中のハロゲン化物イオン濃度は、一般には 3.0 モル/L ~ 飽和濃度の範囲にあり、好ましくは 4.0 モル/L ~ 飽和濃度の範囲にあり、そして特に好ましくは 4.5 モル/L ~ 飽和濃度の範囲にある。ハロゲン化物イオン濃度が 3.0 モル/L より低いと、収量が低下したり、副生成物が生成するため、好ましくない。

【 0 0 2 9 】

反応母液の温度は、一般には 0 ~ 80 °C の範囲にあり、好ましくは 5 ~ 60 °C の範囲にあり、そして特に好ましくは 10 ~ 40 °C の範囲にある。この温度は、反応の間中維持されることが望ましい。反応時の溶液の温度は、形成される粒子の形状とサイズに影響を及ぼす重要な条件だからである。

【 0 0 3 0 】

反応母液の pH は、一般には 5.0 ~ 14.0 の範囲にあり、好ましくは 7.0 ~ 13.0 の範囲にあり、そして特に好ましくは 8.0 ~ 12.0 の範囲にある。この溶液の pH も反応の間ずっと、あまり変動せず維持されることが望ましい。反応時の溶液の pH は、形成される粒子の形状とサイズに影響を及ぼす重要な条件だからである。

【 0 0 3 1 】

さらに、この反応母液に水溶性高分子物質を添加する。

本発明において、反応時に反応溶液中に水溶性高分子物質を存在させることが必要不可欠である。水溶性高分子物質の吸着作用により、略球状の粒子を形成することができる。ここで、反応時とは粒子の生成、成長が起こっている時期を指

すが、少なくとも粒子の生成初期には水溶性高分子物質を存在させることが重要である。なお、これまでに、蛍光体前駆体の製造に水溶性高分子物質を使用して粒子形状に対する効果を具体的に報告した例は無い。

【 0 0 3 2 】

水溶性高分子物質の平均分子量は、一般には1万～20万の範囲にある。分子量が1万より小さい場合には、生成する粒子が過小サイズとなり、逆に20万より大きい場合には粒子に吸着した残留物が後の工程に悪影響を及ぼす可能性がある。水溶性高分子物質の使用量は、目的とする粒子のサイズに応じて決定することができるが、一般には0.01～100 g/Lの範囲にあり、好ましくは0.1～50 g/Lの範囲にあり、そしてより好ましくは0.5～20 g/Lの範囲にある。

【 0 0 3 3 】

なお、水溶性高分子物質は、第二工程において弗化物の水溶液等の添加と同時に添加してもよいし、あるいは第一工程と第二工程の両方で添加してもよい。

【 0 0 3 4 】

本発明において、水溶性高分子物質としてはゼラチンが好ましく使用できる。ゼラチンとしては、ゼラチン中のアミノ基 ($-NH_2$) 1個当たり少なくとも1個のカルボキシル基 ($-COOH$) が導入された修飾ゼラチンが好ましく、その一例としてフタル化ゼラチンが挙げられる。より好ましくは、ゼラチン中のアミノ基 ($-NH_2$) 1個当たり少なくとも2個のカルボキシル基 ($-COOH$) が導入された修飾ゼラチンであり、その一例としてトリメリット化ゼラチンが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

修飾ゼラチン中の $-NH_2$ 基としては、ゼラチン分子の末端基のアミノ基、リジン基、ヒドロキシリジン基、ヒスチジン基、アルギニン基のアミノ基の他、アルギニン基がオルニチン基に変換されていればそのアミノ基も挙げることができる。さらに、アデニン基、グアニン基等の不純物基も挙げることができる。 $-NH_2$ 基の化学修飾とは、ゼラチンに反応試薬を添加して $-NH_2$ 基と反応させて共有結合を形成する、または脱アミノ化することである。すなわち、一級アミノ基

($-\text{NH}_2$) を二級アミノ基 ($-\text{NH}-$)、三級アミノ基 ($-\text{N}<$) または脱アミノ化体に変化させることを指す。

【0036】

具体的には、例えば、酸無水物（マレイン酸無水物、*o*-フタル酸無水物、コハク酸無水物、イサト酸無水物、安息香酸無水物等）、酸ハロゲン化物（ $\text{R}-\text{COX}$ 、 $\text{R}-\text{SO}_2\text{X}$ 、 $\text{R}-\text{O}-\text{COX}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COCl}$ 等、 R はアルキル基）、アルデヒド基を有する化合物（ $\text{R}-\text{CHO}$ 等）、エポキシ基を有する化合物、脱アミノ基剤（ HNO_2 、デアミナーゼ等）、活性エステル化合物（スルホン酸エステル、*p*-ニトロフェニルアセテート、イソプロペニルアセテート、メチル*o*-クロロベンゾエート、*p*-ニトロフェニルベンゾエート等）、イソシアネート化合物（アリールイソシアネート等）、活性ハロゲン化合物〔アリールハライド（臭化ベンジル、ビフェニルハロメタン、ベンゾイルハロメタン、フェニルベンゾイルハロメタン、1-フルオロ-2,4-ジニトロベンゼン）、 β -ケトハライド、 α -ハロ脂肪酸、 β -ハロニトリル、（*s*-トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリダゾン、キノキサリン、キナゾリン、フタラジン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾールなど）のクロル誘導体〕、カルバモイル化剤（シアネート、ニトロウレア等）、アクリル型活性二重結合基を有する化合物（マレイミド、アクリルアミン、アクリルアミド、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、ビニルスルホン、ビニルスルホネートエステル、スチレン、およびビニルピリジン、アリルアミン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等）、スルホン類（ブタンスルホン、プロパンスルホン）、グアニジン化剤（*o*-メチルイソウレア等）、カルボキシルアジ化物等を加え、反応させることにより達成することができる。

【0037】

この場合に、ゼラチンの $-\text{OH}$ 基や $-\text{COOH}$ 基とも反応して共有結合を形成する試薬よりは、主としてゼラチンの $-\text{NH}_2$ 基と反応する試薬がより好ましい。主としてとは、60%以上、好ましくは80~100%、より好ましくは95~100%を指す。更には該反応生成物が、エーテル基やケトン基の酸素がカルコゲン原子に置き代った基（例えば $-\text{S}-$ 、チオン基）を実質的に含まない態様

がより好ましい。ここで、実質的に含まないとは該化学修飾された基数の好ましくは 10% 以下、より好ましくは 0~3% を指す。従って前記の内、酸無水物、スルホン類、活性二重結合基を有する化合物、カルバモイル化剤、活性ハロゲン化合物、イソシアネート化合物、活性エステル化合物、アルデヒドを有する化合物、脱アミノ基剤がより好ましい。該化学修飾により、ゼラチン分子間で架橋が実質的にできない態様がより好ましい。ここで、実質的にできないとは該化学修飾された基の 10% 以下が好ましく、0~3% が更に好ましい。

【0038】

上記化学修飾剤およびゼラチンの化学修飾法その他の詳細に関しては、後述の文献、特開平 4-226449 号、特開昭 50-3329 号、米国特許第 2525753 号、同 2614928 号、同 2614929 号、同 2763639 号、同 2594293 号、同 3132945 号、安孫子義弘編「にかわとゼラチン」第 II 章、日本にかわ・ゼラチン工業組合（1987 年）、ウォード外編「The Science and Technology of Gelatin」第 7 章、Academic Press（1977 年）の記載を参考にすることができる。修飾ゼラチンの $-NH_2$ 基の化学修飾%は次のようにして求めることができる。修飾を行っていないゼラチンと修飾を行ったゼラチンを準備し、両者の $-NH_2$ 基数を e_1 、 e_2 として求める。化学修飾%は $100 \times (e_1 - e_2) / e_1$ より求めることができる。これらの e_1 と e_2 の求め方は、 $-NH_2$ 基に基づく赤外吸収強度や、該プロトンの NMR 信号強度、呈色反応および蛍光反応を利用する方法を挙げることができ、詳細は分析化学便覧、有機編-2、丸善（1991 年）の記載を参考にすることができる。その他、ゼラチンの滴定曲線の変化、ホルモール滴定法等の定量法を挙げることができ、詳細は「The Science and Technology of Gelatin」第 15 章、Academic Press（1977 年）の記載を参考にすることができる。

【0039】

(2) 粒子生成

次いで、前記反応母液に、その温度を維持しながら、バリウム化合物の水溶液、弗化物の水溶液、およびハロゲン化物の水溶液を添加する。

【0040】

バリウム化合物としては、例えば酢酸バリウム、硝酸バリウム、水酸化バリウム、および安息香酸バリウムなど水に溶解し易いものが挙げられるが、特に酢酸バリウムが好ましい。バリウム化合物の水溶液の濃度は、0.5モル/L～飽和濃度の範囲にあることが好ましい。濃度が低いと収量が少なくなり、生産性の点で好ましくない。

【0041】

弗化物としては、例えば、弗化アンモニウム、弗化水素、弗化リチウム、弗化ナトリウム、弗化カリウムなどが挙げられるが、特に弗化アンモニウムが好ましい。弗化物の水溶液の濃度は、0.5モル/L～飽和濃度の範囲にあることが好ましい。濃度が低いと収量が少なくなり、生産性の点で好ましくない。

【0042】

ハロゲン化物としては、前記のハロゲン化物を用いることができるが、特に好ましくは臭化アンモニウムである。ハロゲン化物の水溶液の濃度は、0.5モル/L～飽和濃度の範囲にあることが好ましい。

【0043】

上記の各水溶液は例えば、別々にトリプルジェット方式で添加してもよいし、あるいはハロゲン化物水溶液を弗化物水溶液またはバリウム化合物水溶液に混合してダブルジェット方式で添加してもよいが、何れの方法においても同時に添加することが望ましい。これにより、反応が生じて、反応溶液中に弗化ハロゲン化バリウム粒子が生成する。その際に、ゼラチン等の水溶性高分子物質は保護コロイドとして粒子表面に吸着して、略球状の粒子を形成させる。

【0044】

反応溶液に、希土類化合物、および必要によりアルカリ土類金属化合物（バリウム化合物を除く）とアルカリ金属化合物を含む水溶液を添加して、略球状の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体粒子を沈殿させる。

【0045】

希土類化合物としては、希土類元素のハロゲン化物（塩化物、臭化物またはヨウ化物）、硝酸塩、および酢酸塩を挙げることができる。

希土類化合物の水溶液には更に、アルカリ土類金属（バリウムを除く）化合物

および／またはアルカリ金属化合物が含まれていてもよい。アルカリ土類金属化合物としては、アルカリ土類金属のハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、および酢酸塩を挙げることができる。アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属のハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、および酢酸塩を挙げることができる。

【 0 0 4 6 】

なお、これらの希土類化合物、更にはアルカリ土類金属化合物およびアルカリ金属化合物は、第二工程において添加する代わりに、第一工程において反応母液に添加してもよいし、あるいは脱水溶性高分子物質処理した後に水溶液として添加してもよい。

【 0 0 4 7 】

(3) 脱水溶性高分子物質処理 (熟成)

上記粒子を含む反応溶液に、脱水溶性高分子物質処理を施す。脱水溶性高分子物質処理は、例えば蛋白質分解酵素を用いて行うことができる。蛋白質分解酵素としては、蛍光体の発光特性その他の特性に有害でない限り特に制限は無く、公知の分解酵素を使用することができる。反応溶液に適当な蛋白質分解酵素を添加して、数分乃至数時間攪拌して熟成させる。熟成時の温度およびpHとしては、前記反応の温度範囲、pH範囲内で適用することができる。この熟成により、粒子表面に吸着した高分子物質は有効に取り除かれる。

【 0 0 4 8 】

[固液分離]

反応溶液から沈殿した蛍光体前駆体粒子を、吸引濾過、加圧濾過、あるいは遠心分離などの手段により分離する。次いで、分離した蛍光体前駆体粒子を、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコールで十分に洗浄して、塩などの不要な残留物を除去する。洗浄後、70～200℃の温度で乾燥して水分および洗浄液を蒸発させる。

【 0 0 4 9 】

このようにして、前述した基本組成式(I)を有する希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体の略球状粒子が単分散で得られる。

【 0 0 5 0 】

次に、この蛍光体前駆体粒子を用いて、本発明の略球状の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体を製造する方法について説明する。

【 0 0 5 1 】

〔原料混合〕

上記略球状の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体粒子は、それだけで焼成工程に掛けてもよいが、所望によりその他の蛍光体原料を秤量、混合してもよい。

【 0 0 5 2 】

その他の蛍光体原料としては、ハロゲン化バリウム (BaF_2 、 BaCl_2 、 BaBr_2 、 BaI_2 、 BaFCl_2 、 BaFBr_2 、 BaFI_2 、 $\text{BaF}(\text{Br}, \text{I})$ 等)、アルカリ土類金属ハロゲン化物 (MgF_2 、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MgI_2 、 CaF_2 、 CaCl_2 、 CaBr_2 、 CaI_2 、 SrF_2 、 SrCl_2 、 SrBr_2 、 SrI_2 等)、アルカリ金属ハロゲン化物 (LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 NaF 、 NaCl 、 NaBr 、 NaI 、 KF 、 KCl 、 KBr 、 KI 、 RbF 、 RbCl 、 RbBr 、 RbI 、 CsF 、 CsCl 、 CsBr 、 CsI 等)、金属酸化物 (Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 等)、希土類元素 (Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb) の化合物、例えばハロゲン化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩等、およびハロゲン化アンモニウム ($\text{NH}_4\text{X}'$; ただし、 X' は F 、 Cl 、 Br または I を表す) を挙げることができる。

【 0 0 5 3 】

さらに、発光特性 (輝尽発光強度、蓄積されたエネルギーの消去性能等) を改良する目的で、以下のような種々の成分を添加することもできる。前記蛍光体前駆体に含まれる元素以外の元素であって、例えば B 、 O 、 S 、 As に代表される非金属元素、 Al 、 Ge 、 Sn に代表される両性元素、 V 、 Be 、 Mn 、 Fe 、 Ni 、 Co 、 Cu 、 Ag に代表される金属元素、更にはテトラフルオロホウ酸化合物、ヘキサフルオロ化合物等を挙げることができる。

【 0 0 5 4 】

蛍光体前駆体への上記蛍光体原料の混合調製方法としては、公知の混合方法の

中から適宜選択して行うことができる。例えば、上記原料を秤量して単に蛍光体前駆体と混合する方法、上記原料の一部または全部を秤量、混合し、この混合物を100℃以上の温度で数時間加熱した後、得られた熱処理物を残りの原料および／または蛍光体前駆体に混合する方法、上記原料と蛍光体前駆体全てを懸濁液の状態で混合し、この懸濁液を加温下で、好ましくは30～200℃の温度下で減圧乾燥、真空乾燥、噴霧乾燥等により乾燥させる方法、あるいは上記原料と蛍光体前駆体のうちの一部を懸濁液の状態で混合、乾燥した後、得られた乾燥物を残りの原料等に混合する方法を挙げることができる。

【0055】

蛍光体前駆体と上記蛍光体原料との混合に際しては、剪断力を付与しうる手段を利用したり、あるいは各原料の添加、混合のタイミングなどの種々の条件を制御しうる手段を利用することができる。混合装置としては、公知の混合装置の中から適宜選択して行うことができるが、例えば各種ミキサー、V型ブレンダー、ボールミル、ロッドミル、ジェットミル、および自動乳鉢等を挙げることができる。

【0056】

〔焼成〕

本発明において焼成とは、蛍光体前駆体、または蛍光体前駆体と蛍光体原料との混合物に所望の発光特性を付与して蛍光体とするための熱処理をいう。焼成工程に先立って、以下のような仮焼成工程を実施してもよい。

【0057】

（仮焼成）

仮焼成工程は、焼成工程（本焼成）における焼成温度よりも低い温度で、予め蛍光体前駆体またはその混合物を熱処理する工程である。本焼成が、高温により蛍光体結晶の合成（混晶化）、および付活剤の結晶中への拡散など得られる蛍光体に発光特性（瞬時発光特性、輝尽発光特性、残光特性等）を付与する作用、これら全てを担っているのに対して、仮焼成は、焼成時の温度よりも低い温度により蛍光体結晶を合成（混晶化）することが大きな目的である。仮焼成を行うことにより、後の本焼成との役割分担が明確になり、得られる蛍光体の発光特性をよ

り自由に制御することができる。

【 0 0 5 8 】

仮焼成は、蛍光体に発光特性を付与する作用を担っていないので、本焼成のように厳密な雰囲気管理を必要とせず、従って雰囲気炉等の焼成炉で焼成する必要がないため、簡単な構造の炉で行うことができる。また、仮焼成により、蛍光体前駆体またはその混合物に含まれる飛散すべき各種成分が飛散してしまうため、後の本焼成においては飛散が少なくなり、厳密な雰囲気管理を必要とする焼成炉の汚染を低減できる。このことは、得られる蛍光体の発光特性の安定化およびメンテナンス作業の負荷軽減につながる。なお、汚れ防止の観点から、蛍光体前駆体および個々の原料を別々に仮焼成し、その後にこれら全てを混合して本焼成することもできる。

【 0 0 5 9 】

仮焼成は、200～900℃の温度範囲であって本焼成の温度よりも低い温度で行う。200℃未満では飛散すべき各種成分の飛散が不充分であり、逆に900℃を超えると、発光特性を付与する作用までも行われてしまう可能性がある。すなわち、仮焼成温度は、合成された蛍光体結晶に発光特性が付与され得ない程度の温度であり、好ましくは300～700℃の温度範囲であり、更に好ましくは500～600℃の温度範囲である。また、仮焼成温度と本焼成温度との差は、蛍光体前駆体またはその混合物の組成・仮焼成の時間等によっても異なるが、一般には20℃以上であり、好ましくは50℃以上であり、更に好ましくは100℃以上である。

【 0 0 6 0 】

仮焼成の時間は、一般には0.1～10時間であり、好ましくは0.5～5時間であり、更に好ましくは1～3時間である。0.1時間未満では、各種成分の飛散や蛍光体結晶の合成を行う作用が充分ではなく、逆に10時間を超えても効果は変わらない。

【 0 0 6 1 】

仮焼成において焼成雰囲気を厳密に制御する必要はなく、上記温度で焼成し得るものであれば如何なる炉を用いてもよく、例えばマッフル炉、ロータリーキル

ン、雰囲気炉等を挙げることができる。特に、連続的に焼成可能な連続炉（いわゆるトンネル炉）を用いることが蛍光体の生産性の観点より好ましい。

【 0 0 6 2 】

上記蛍光体前駆体またはその混合物を充填した焼成容器を、トンネル炉等の仮焼成炉に投入することにより仮焼成を行う。焼成容器としては、一般に焼成に用いられる石英ボート等を用いてもよいが、容器本体と蓋部とから構成され、そして容器本体の開口部縁端と蓋部の外周周辺とが面で接触し、かつその面同士をすり合わせることににより密閉するような構造であることが好ましい。さらに、容器本体の開口部縁端と蓋部の外周周辺が接触する面は、シール剤（仮焼成の温度で固化し得る物質、または仮焼成の温度で溶融し得る物質）を介して接触して、容器が密閉されていることが好ましい。このような構造の焼成容器を用いることにより、適度に外気を遮断し、かつ焼成容器内の焼成雰囲気を保ちながら焼成を行うことができる。ただし、ここでいう「密閉」とは、必ずしも容器内外への気体の侵入や流出が全くない状態とは異なり、焼成中に容器内が加圧状態になれば蓋が持ち上げられ内部の気体が流出したり、容器内が減圧状態になれば外部の気体が侵入する状態も含まれる。焼成容器の材質としては、アルミナ、石英、SiC、SiN、カーボン、白金等が挙げられる。また、焼成容器を多重構造とし、内側の焼成容器に蛍光体前駆体またはその混合物を充填し、内側の焼成容器と外側の焼成容器との間には粉末状のカーボンプラックを充填してもよい。粉末状のカーボンプラックを充填することで、焼成容器内に残存する酸素を還元することができる。

【 0 0 6 3 】

仮焼成後、得られた仮焼成物に必ずしも粉碎等を施す必要はないが、得られる蛍光体の粒径や仮焼成物の均一性の点から、乳鉢等で簡単にほぐしておいてもよい。

【 0 0 6 4 】

（本焼成）

1) 仮焼成物の充填：まず、仮焼成物、あるいは仮焼成を行わない場合には前記蛍光体前駆体またはその混合物を、石英ボート、石英るつぼ等の耐熱容器に充

填する。仮焼成物の充填率は、耐熱容器の容積の10%～60%の範囲にあることが好ましく、また、仮焼成物の厚みが均一になるように充填することが好ましく、最大厚みと最小厚みの差が平均厚みの50%以下であることが好ましい。充填率が10%未満であると生産性が低下し、逆に充填率が60%を超える場合および厚さが不均一な場合には、厚み方向に対する焼成雰囲気の効果に違いが生じて、得られる蛍光体の発光特性の低下やばらつきを生ずる可能性がある。

【0065】

2) 焼成：耐熱容器に充填した仮焼成物を、加熱した電気炉に投入する。投入の際に、炉内は大気に開放されるが、高温での多量の酸素との接触を避けるために、炉芯への投入後に炉内の雰囲気を不活性ガス雰囲気に入れ換えることが好ましい。例えば、仮焼成物を充填した耐熱容器を炉内の低温部（500℃以下）に投入した後、炉内を密閉して真空ポンプ等の排気装置で真空に近い状態まで排気した後、不活性ガスを導入し、この雰囲気を維持したまま、押入棒等の移動装置により耐熱容器を炉内の均熱部に移動する方法や、炉芯部に接続されて、かつ炉芯部と気密に分離された雰囲気置換室を備えた焼成炉を用いる方法等が挙げられる。あるいは、炉内を予め加熱せずに仮焼成物を充填した耐熱容器を炉内の均熱部に投入し、炉芯内の雰囲気を不活性ガス雰囲気に置換した後に電気炉の加熱を開始してもよい。

【0066】

焼成に用いる炉としてはチューブ炉が好ましいが、焼成時の雰囲気を任意に制御できるものである限り他の各種の炉に使用することができる。また、ロータリーキルン等を用いることにより、耐熱容器を用いずに、仮焼成物をその炉芯管に直接投入し、炉芯管を回転させて仮焼成物を均一に雰囲気に接触させながら焼成してもよい。

【0067】

仮焼成物1kgに対して2～500Lの焼成部分容積を有する炉が必要であり、中でも5～50Lの焼成部分容積を有する炉が好ましい。焼成部分容積が仮焼成物1kgに対して2L未満であると、狭い空間に密に蛍光体を詰め込むことになり、全体的に均一な焼成を行うことが困難になることがあり、逆に500Lを

超えると、揮発するハロゲンガス濃度が低すぎて、得られる蛍光体の発光特性が低下することがある。

【 0 0 6 8 】

焼成炉は、炉芯内部の雰囲気を入れ換えたり、真空に近い状態で一定時間焼成可能な構造となっていることが好ましい。そのためには、各開閉部や駆動部の気密性が高い構造（炉のリークレートが $1.5 \text{ Pa} / \text{分}$ 以下）を有し、かつ焼成空間 $V_a \text{ (L)}$ に対して、 $1.0 \times V_a \text{ (L} / \text{分)}$ 以上の排気速度を有する排気装置を備えていることが好ましい。排気装置としては、油回転式ポンプ、油拡散ポンプ、メカニカルブースターポンプ、ターボ分子ポンプ、クライオポンプ、またはそれらの組合せを用いることができる。

【 0 0 6 9 】

焼成温度は、一般には $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲にあり、好ましくは $700 \sim 900^\circ\text{C}$ の範囲にある。焼成温度が 500°C 未満では十分な蛍光特性を得られず、逆に 1000°C を超えると母体結晶が溶融してしまうことがある。焼成の温度パターンとしては、焼成の間中温度を一定にしたり、あるいは焼成の後半に温度を一定の勾配で下げる（徐冷する）ようにしてもよい。

【 0 0 7 0 】

焼成時間は、一般には $0.5 \sim 12$ 時間であるが、好ましくは $1 \sim 5$ 時間である。焼成時間が 0.5 時間未満では十分な蛍光特性を得られず、逆に 12 時間を超えても蛍光体の特性上の効果は少なく、生産性を低下させることがある。

【 0 0 7 1 】

焼成雰囲気としては、中性または弱酸化性の雰囲気を用いる。中性雰囲気としては、 He 、 Ne 、 Ar 、 N_2 等の不活性ガスが挙げられる。また、弱酸化性雰囲気とは、単位体積当たり $100 \sim 100000 \text{ ppm}$ の範囲、好ましくは $150 \sim 50000 \text{ ppm}$ の範囲の酸素を含有する不活性ガスの雰囲気を指す。あるいは場合によっては、少量の水素を含有する不活性ガス雰囲気、一酸化炭素を含有する二酸化炭素雰囲気などの弱還元雰囲気を用いることもできる。

【 0 0 7 2 】

弱酸化性雰囲気の場合には、酸素の導入量は、炉の焼成部分容積 1 L に対して

室温下で一般に0.1～200 mLであり、好ましくは0.2～100 mLである。酸素導入量が0.1 mL未満であると、蛍光体の消去性能を十分に得られないことがあり、逆に200 mLを超えると輝尽発光強度が著しく低下することがある。

【0073】

炉内への酸素の導入は、例えば一旦、炉内を真空に近い状態まで排気した後、酸素を所定量導入する。このとき、真空度は雰囲気中の酸素量を正確にするために15 Pa以下とすることが好ましい。そして、不活性ガスを炉内に導入して大気圧近傍とする。これにより、必要な酸素量を正確に導入できると同時に、他の気体の影響を最小限に抑えることができる。あるいは、酸素の代わりに、空気等の酸素を含む気体を用いてもよい。この場合に、酸素を含む気体の導入量は、酸素量が所定の量となるように調整する。またあるいは、炉内の気体を所定量の酸素を含有する不活性ガスで置換することにより、炉内の酸素量を段階的または連続的に変化させてもよいし、また大気圧の中性または弱酸化性雰囲気中に単に微量の酸素を導入してもよい。さらに、炉内への酸素の導入は焼成開始時に行う必要はなく、焼成開始時点では不活性ガス雰囲気で焼成し、そして一定時間が経過した後、上記と同様にして酸素を導入してもよい。

【0074】

焼成中、炉芯内に酸素を導入する目的以外にも、1～30分／回の真空に近い状態までの真空排気を1回以上行うことが好ましい。なお、真空排気は、真空に近い状態まで行わなくても炉芯内が大気圧より低い圧力になればよい。これにより、焼成中の仮焼成物からハロゲンを飛散させて、蛍光体の発光強度を増加させることができる。

【0075】

炉芯内の雰囲気操作は、上述した方法に限定されるものではなく、また各種ガスの導入や真空排気のタイミング、焼成温度パターンおよび焼成時間を適宜組み合わせることができる。

【0076】

〔冷却〕

冷却工程は、焼成により得られた焼成物を、外気から遮断した状態で、焼成時の中性または弱酸化性雰囲気除去しながら、もしくは所定の雰囲気に置換しながら、冷却する工程である。冷却工程は通常は、焼成工程、または徐冷を含む焼成工程を終了した後に直ちに行うが、冷却速度と冷却雰囲気を変化させながら段階的に行ってもよい。

【 0 0 7 7 】

冷却工程において、焼成温度から焼成物取り出し温度までの平均冷却速度は、一般には $0.1 \sim 5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ であり、好ましくは $0.3 \sim 2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ である。段階的に冷却する場合には、焼成温度と取り出し温度との間に複数の温度を設定し、各冷却区間の平均冷却速度を変化させて冷却する。

【 0 0 7 8 】

冷却は、自然放置により温度低下させる方法、冷却機を用いて温度制御しながら強制的に冷却する方法のいずれであってもよい。ただし、冷却時間を短縮し、良好な特性を有する蛍光体を安定に製造するためには、所望の温度に制御しながら冷却することが好ましい。冷却機としては、例えば冷却ファン等の空冷型冷却機や、冷却水を用いた水冷型冷却機が利用できる。

【 0 0 7 9 】

冷却雰囲気としては、真空雰囲気、中性雰囲気、弱酸化性雰囲気を用いることが好ましい。段階的に冷却する場合には、各冷却区間の冷却雰囲気を変化させてもよい。真空雰囲気としては、 15 Pa 以下にすることが好ましく、 1.5 Pa 以下がより好ましい。中性雰囲気および弱酸化性雰囲気としては、焼成工程において前述した雰囲気を用いることができる。

【 0 0 8 0 】

冷却終了時の耐熱容器の温度は 500°C 以下であることが好ましく、 300°C 以下であることがより好ましい。冷却終了後に、焼成物を有する耐熱容器を炉外に取り出す。必要に応じて、焼成物を更に冷却してもよい。

【 0 0 8 1 】

このようにして、前記基本組成式 (I) を有する略球状で、単分散の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体結晶が得られる。

得られた本発明の蛍光体は、蛍光体材料を必要とする様々な用途に使用することができる。特に、放射線変換パネルの輝尽性蛍光体として好ましく使用することができる。

【0082】

【実施例】

以下に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0083】

[実施例1]

(1) 蛍光体前駆体の製造

攪拌機を備えた反応容器に、反応母液 (NH_4Br 783.5 g、および平均分子量約10万のゼラチン (単にGELとも称する) 40.0 gを含み、アンモニア水でpH 8.4に調節した水溶液) 1641 mLを入れ、40℃で攪拌保持した。

【0084】

この反応母液に、2M酢酸バリウム水溶液250 mL、および弗化アンモニウムと臭化アンモニウムの混合水溶液 (NH_4F 0.5モルおよび NH_4Br 0.5モルを含む) 250 mLを一定流量で同時に添加した。この間、反応溶液の温度は40℃に維持した。5分後に酢酸116 mLを添加し、更に30分間保持した。

【0085】

続いて、反応溶液に蛋白質分解酵素水溶液 (商品名：アクチナーゼEを0.5 gを含む) 100 mLを添加して、2時間の熟成を行った。

【0086】

熟成後、水溶液 (EuBr_3 2.5×10^{-3} モル、 CaBr_2 5.0×10^{-3} モルおよび KBr 8.5×10^{-3} モルを含む) 33.2 mLを添加し、更に10分間の熟成を行って蛍光体前駆体粒子沈殿物を生成させた。

【0087】

蛍光体前駆体沈殿物を反応溶液から濾別した後、メタノール2 Lで洗浄した。次いで、蛍光体前駆体に120℃で4時間の真空乾燥を行い、本発明のユーロピ

ウム付活弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体粒子 ($\text{Ba}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{FBr} : 0.017\text{K}$, 0.005Eu) 103g を得た。

【0088】

(2) 蛍光体の製造

得られた蛍光体前駆体粒子に、アルミナの超微粒子粉末 0.5 重量%を添加した後、ミキサーで十分に混合した。これを石英ボートに充填し、チューブ炉を用いて酸素ガス雰囲気中 700°C で 30 分、続いて窒素ガス雰囲気中 800°C で 2 時間の焼成を行い、本発明のユーロピウム付活弗化臭化バリウム系蛍光体粒子 ($\text{Ba}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{FBr} : 0.017\text{K}$, 0.005Eu) を得た。

【0089】

走査型電子顕微鏡による観察から、蛍光体前駆体粒子の形状は略球状であり、また蛍光体粒子の形状は蛍光体前駆体粒子の形状と変化無く、同様に略球状であることが確認された。

【0090】

[実施例 2]

実施例 1 の (1) 蛍光体前駆体の製造において、攪拌機を備えた反応容器に、反応母液 (NH_4Br 783.5g 、および平均分子量約 10 万のフタル化 GEL 20.0g を含み、アンモニア水で pH 8.4 に調節した水溶液) 1641mL を入れ、 30°C で攪拌保持したこと以外は実施例 1 と同様にして、本発明のユーロピウム付活弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体粒子と蛍光体粒子を得た。

走査型電子顕微鏡による観察から、蛍光体前駆体粒子の形状は略球状であり、また蛍光体粒子の形状は蛍光体前駆体粒子の形状と変化無く、同様に略球状であることが確認された。

【0091】

[実施例 3]

実施例 1 の (1) 蛍光体前駆体の製造において、攪拌機を備えた反応容器に、反応母液 (NH_4Br 783.5g 、および平均分子量約 10 万のトリメリット化 GEL 10.0g を含み、アンモニア水で pH 8.4 に調節した水溶液) 1641mL を入れ、 30°C で攪拌保持したこと以外は実施例 1 と同様にして、本

発明のユーロピウム付活弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体粒子、および蛍光体粒子を得た。

走査型電子顕微鏡による観察から、蛍光体前駆体粒子の形状は球状であり、また蛍光体粒子の形状は蛍光体前駆体粒子の形状と変化無く、同様に球状であることが確認された。

【 0 0 9 2 】

[実施例 4]

実施例 1 の (1) 蛍光体前駆体の製造において、攪拌機を備えた反応容器に、反応母液 (NH_4Br 7 8 3 . 5 g、および平均分子量約 1 . 5 万の G E L 2 0 . 0 g を含み、アンモニア水で p H 8 . 4 に調節した水溶液) 1 6 4 1 m L を入れ、3 0 ° C で攪拌保持したこと以外は実施例 1 と同様にして、本発明のユーロピウム付活弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体粒子、および蛍光体粒子を得た。

走査型電子顕微鏡による観察から、蛍光体前駆体粒子の形状は球状であり、また蛍光体粒子の形状は蛍光体前駆体粒子の形状と変化無く、同様に球状であることが確認された。

【 0 0 9 3 】

[実施例 5]

実施例 1 の (1) 蛍光体前駆体の製造において、攪拌機を備えた反応容器に、反応母液 (NH_4Br 5 6 2 . 5 g、および平均分子量約 1 0 万のトリメリット化 G E L 1 0 . 0 g を含み、アンモニア水で p H 8 . 4 に調節した水溶液) 1 6 4 1 m L を入れ、3 0 ° C で攪拌保持したこと以外は実施例 1 と同様にして、本発明のユーロピウム付活弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体粒子、および蛍光体粒子を得た。

走査型電子顕微鏡による観察から、蛍光体前駆体粒子の形状は球状であり、また蛍光体粒子の形状は蛍光体前駆体粒子の形状と変化無く、同様に球状であることが確認された。

【 0 0 9 4 】

[実施例 6]

実施例 1 の (1) 蛍光体前駆体の製造において、攪拌機を備えた反応容器に

、反応母液 (NH_4Br 783.5 g、および平均分子量約 10 万のトリメリット化 GEL 10.0 g を含み、アンモニア水で pH 9.9 に調節した水溶液) 1641 mL を入れ、30℃ で攪拌保持したこと以外は実施例 1 と同様にして、本発明のユーロピウム付活弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体粒子、および蛍光体粒子を得た。

走査型電子顕微鏡による観察から、蛍光体前駆体粒子の形状は球状であり、また蛍光体粒子の形状は蛍光体前駆体粒子の形状と変化無く、同様に球状であることが確認された。

【0095】

[比較例 1]

実施例 1 の (1) 蛍光体前駆体の製造において、ゼラチンを使用しないで反応母液を調製し、そして 30℃ で攪拌保持したこと以外は実施例 1 と同様にして、比較のためのユーロピウム付活弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体粒子、および蛍光体粒子を得た。

走査型電子顕微鏡を用いての観察では、蛍光体前駆体粒子および蛍光体粒子の形状は平板状であった。

【0096】

[比較例 2]

実施例 1 の (1) 蛍光体前駆体の製造において、攪拌機を備えた反応容器に、反応母液 (NH_4Br 401.8 g、および平均分子量約 10 万のトリメリット化 GEL 10.0 g を含み、アンモニア水で pH 8.4 に調節した水溶液) 1641 mL を入れ、30℃ で攪拌保持したこと以外は実施例 1 と同様にして、比較のためのユーロピウム付活弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体粒子、および蛍光体粒子を得た。

走査型電子顕微鏡を用いての観察によると、蛍光体前駆体粒子および蛍光体粒子は大部分が微小な不定形粒子であった。また、X線回折法を行った結果、蛍光体前駆体粒子には BaF_2 粒子も含まれていることが分かった。

【0097】

[比較例 3]

実施例 1 の (1) 蛍光体前駆体の製造において、攪拌機を備えた反応容器に、反応母液 (NH_4Br 7.83.5 g、および平均分子量約 10 万のトリメリット化 GEL 10.0 g を含み、アンモニア水で pH 8.4 に調節した水溶液) 1641 mL を入れ、85℃で攪拌保持したこと以外は実施例 1 と同様にして、比較のためのユーロピウム付活弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体粒子、および蛍光体粒子を得た。

走査型電子顕微鏡を用いての観察によると、蛍光体前駆体粒子および蛍光体粒子の形状は厚みのある平板状であった。

【0098】

[比較例 4]

実施例 1 の (1) 蛍光体前駆体の製造において、攪拌機を備えた反応容器に、反応母液 (NH_4Br 7.83.5 g、および平均分子量約 10 万の GEL 40.0 g を含み、硝酸で pH 2.0 に調節した水溶液) 1641 mL を入れ、40℃で攪拌保持したこと以外は実施例 1 と同様にして、比較のためのユーロピウム付活弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体粒子、および蛍光体粒子を得た。

走査型電子顕微鏡を用いての観察によると、蛍光体前駆体粒子および蛍光体粒子の形状は大部分が平板状であった。

【0099】

[比較例 5]

(1) 蛍光体前駆体の製造

攪拌機を備えた反応容器に、臭化バリウム水溶液 (2.5 モル/L) 1200 mL、臭化ユーロピウム水溶液 (0.2 モル/L) 40 mL、臭化カルシウム 2 水和物 0.85 g、および水 1760 mL を入れ、反応母液 (BaBr_2 濃度 1.0 モル/L) を調製した。反応母液に更に、平均分子量約 10 万のトリメリット化 GEL を溶解して濃度 6.1 g/L となるようにし、60℃で攪拌保持した。

【0100】

弗化アンモニウム水溶液 (10 モル/L) 150 mL および水 150 mL を混合し、この混合液 300 mL を反応母液に一定流量で添加した。この間、反応溶

液の温度は 6 0℃に維持した。

【0 1 0 1】

続いて、反応溶液に蛋白質分解酵素 0. 5 g を含む水溶液 1 0 0 m L を添加して、2 時間の熟成を行った。

【0 1 0 2】

熟成後、蛍光体前駆体粒子沈殿物を反応溶液から濾別し、メタノール 2 L で洗浄した。次いで、蛍光体前駆体に 1 2 0℃で 4 時間の真空乾燥を行い、比較のためのユーロピウム付活弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体粒子 ($Ba_{0.998}Ca_{0.002}FBr : 0.005Eu$) 3 4 0 g を得た。

【0 1 0 3】

(2) 蛍光体の製造

得られた蛍光体前駆体粒子に、アルミナの超微粒子粉末 1 重量%を添加した後、ミキサーで十分に混合した。これを石英ボートに充填し、チューブ炉を用いて窒素ガス雰囲気中 8 5 0℃で 2 時間の焼成を行い、比較のためのユーロピウム付活弗化臭化バリウム系蛍光体粒子 ($Ba_{0.998}Ca_{0.002}FBr : 0.005Eu$) を得た。

【0 1 0 4】

なお、この態様は、反応母液にゼラチンを添加したこと、および反応後の溶液に蛋白質分解酵素水溶液を添加したこと以外は、前記特開平 7 - 2 3 3 3 6 9 号公報の【実施例 4】に記載された実施態様と同様である。

走査型電子顕微鏡を用いての観察によると、蛍光体前駆体粒子および蛍光体粒子の形状は厚みのある平板状であった。

【0 1 0 5】

上記実施例および比較例で得られた蛍光体前駆体粒子の製造条件、および粒子のサイズ、形状等の結果を表 1 にまとめて示す。また、実施例 1 で得られた蛍光体前駆体粒子の電子顕微鏡写真を図 1 に示す。

【0 1 0 6】

【表 1】

表 1

実施例	水溶性高分子物質		NH ₄ Br 濃度 (g/L)	反応 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	反応 pH	平均粒径 (μm)	粒径の 変動係数 (%)	粒子形状 (球状度%)
	種類	平均 分子量	濃度 (g/L)					
実施例 1	GEL	10万	24.4	40	8.4	4.0	26	略球状(70)
実施例 2	7%化GEL	10万	12.2	30	8.4	3.1	17	略球状(90)
実施例 3	トリメリット化GEL	10万	6.1	30	8.4	2.2	11	球状(>95)
実施例 4	GEL	1.5万	12.2	30	8.4	0.7	20	球状(>95)
実施例 5	トリメリット化GEL	10万	6.1	30	8.4	1.9	14	球状(>95)
実施例 6	トリメリット化GEL	10万	6.1	30	9.9	0.6	9	球状(>95)
比較例 1	—	—	0.0	30	8.4	3.2	47	平板状
比較例 2	トリメリット化GEL	10万	6.1	30	8.4	2.3	27	殆ど不定形
比較例 3	トリメリット化GEL	10万	6.1	85	8.4	8.8	35	厚平板状
比較例 4	GEL	10万	24.4	40	2.0	3.3	45	殆ど平板状
比較例 5	トリメリット化GEL	10万	6.1	60	5.0	3.8	31	厚平板状

【 0 1 0 7 】

表 1 および図 1 から明らかなように、反応母液にゼラチンを加えて所定の反応条件で粒子を生成させて得られた本発明のユーロピウム付活弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体粒子（実施例 1 ～ 6）はいずれも、球状度が 7 0 % 以上の略球状であった。また、粒径の変動係数が 3 0 % 以下であって単分散であった。特に、実施例 3、5、6 の蛍光体前駆体粒子は、球状度 9 5 % 以上で球状であり、粒径の変動係数 1 5 % 以下で良好な単分散を示した。

【 0 1 0 8 】

一方、反応母液にゼラチンを加えないで粒子を生成させて得られた、比較のためのユーロピウム付活弗化臭化バリウム系蛍光体前駆体粒子（比較例 1）は、平板状であって、粒径の変動係数が 4 7 % であって多分散であった。また、反応母液にゼラチンを加えても反応条件が不十分であった場合（比較例 2 ～ 5）には、蛍光体前駆体粒子の形状は平板状または不定形となり、多分散となりがちであった。

【 0 1 0 9 】

【発明の効果】

本発明によれば、液相反応法において水溶性高分子物質を存在させて特定の反応条件下で反応を進めることにより、略球状でかつ単分散の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体を簡易に製造することができる。また、この蛍光体前駆体を焼成することにより、略球状で単分散の希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体を得ることができる。

【 0 1 1 0 】

本発明の蛍光体は、略球状で単分散であるので、結合剤等に分散させたときに均一に分散させることができ、かつ充填率を上げることができる。また、従来の平板状の蛍光体に比べて、発光光の偏った広がりを抑えることができる。このため、放射線増感スクリーンや放射線像変換パネルの製造に有利に使用することができる。

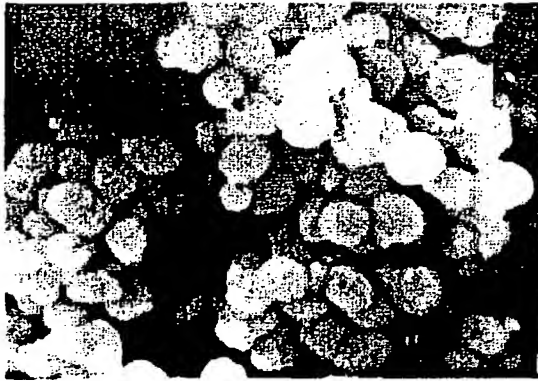
【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の蛍光体前駆体の一例を示す電子顕微鏡写真である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 蛍光体の製造に有用な略球状希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体、その製造方法、及び略球状の該蛍光体を提供する。

【解決手段】 水系媒体に弗化物以外のハロゲン化物と水溶性高分子物質を溶解して、該ハロゲン化物イオン濃度 3.0 モル/L ～飽和濃度、温度 0 ～ 80℃、及び pH 5.0 ～ 14.0 の反応母液を調製する工程；温度を維持しながら反応母液に、バリウム化合物の水溶液、弗化物の水溶液及びハロゲン化物の水溶液を添加して反応溶液中に粒子を生成させる工程；反応溶液に脱水溶性高分子物質処理を施す工程；反応溶液に、希土類化合物、そして必要によりアルカリ土類金属化合物とアルカリ金属化合物を含む水溶液を添加して、略球状の蛍光体前駆体粒子を沈殿させる工程；及び反応溶液から蛍光体前駆体粒子を分離する工程からなる希土類付活弗化ハロゲン化バリウム系蛍光体前駆体の製法。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社